生態環境計測学　2015.10.14 の質問･補足

回答者　：　植山

1. 赤外線ガス分析計の原理について：1) 資料セルと比較セルの役割, 2) 光線スプリッタ, 3) 光源の色温度が 1250 K に維持されている理由, 4) CO_2/H_2O 検出器の役割

[Answer]

赤外線ガス分析計は、ランベルト・ベールの法則（1 式）に基づき、赤外線の吸光度から対象空気の濃度を計測する機器である。

図 1. LI-6262 赤外線 CO_2/H_2O 分析計 (LI-6262 マニュアルより)

$$\log(I_1/I_0) = \varepsilon c l \qquad (1)$$

ここで､媒質に入射する前の光の放射照度（I_0）､媒質中の距離 l を移動した後の光の強度（I_1）､:モル吸光係数（ε）、媒質のモル濃度（c）、セル長（l）である。分析計は、光源から赤外線を出し、セル通過後の赤外線の量を検出器(lead selenide solid state device)で計測することで、赤外線の減衰率を測定している。即ち、赤外線ガス分析計では、I_0、ε、l が既知であるため、I_1 を計測することで、c を算出する。ここで、セルとはガス分析のために赤外線が通過する部分をあらわす。

Li-Cor 社の Li-6262 では CO_2 と水蒸気を同時に計測するために、光源から照射されセルを通過した赤外線は、光線スプリッタによって二方向に分けられる。分けられた赤外線の一つは、CO_2 計測のための 4.26 μ m のフィルタを通過して CO_2 検出器に送られ、もう一方は、2.59 μ m のフィルタを通過して H_2O 検出器に送られる。LI-6262 では、赤外線のセル中での反射率を高め、曇りを防ぐためにセルが金でコーティングされている。

光源のフォトダイオードの色温度は、1250 K に維持されている。物体から射出される赤外線のピーク波長（赤外線強度が最大となる波長）は、物体の温度により変化する。ここで、ウィーンの変異則を用いて 1250 K の表面温度において赤外線射出量が最大となる波長を計算すると 2.94 μ m となり、CO_2 の吸収帯である 4.26 μ m 付近の波長となっていることがわかる (図 2)。

図 2. 表面温度 1250 K の物体から射出される赤外線放出スペクトル

光源からの赤外線の射出量を厳密に調整することは難しいため、検出器で正しく赤外線量を計測したとしても光源からの赤外線量のふらつきが計測誤差になりうる。この問題を解決

するために、Li-6262 では、資料セルと比較セルの 2 つのセルを持つ。資料セルには分析対象とする空気が流され、比較セルには赤外線吸光が生じない CO_2 と H_2O が含まれない空気が流される。実際の CO_2 と H_2O 濃度は、資料セルと比較セルの分析結果の差から算出される。

比較セルには CO_2/H_2O 濃度が 0 ppm のガス（N_2 ガスなどがよく用いられる）が流されることが多いが、資料セルへの配管内に過マンガン酸カリウムとソーダライムを取り付けることで CO_2/H_2O を除去して比較セル中の CO_2/H_2O 濃度を 0 ppm を作り出す場合もある。比較セル中のガスの CO_2/H_2O 濃度は任意の濃度でよいと思われるが、特別な理由がない場合は 0 ppm 以外の濃度のガスが流されることはない。

赤外線ガス分析計で計測される濃度は、セル体積中に占める CO_2/H_2O のモル数である。

$$
\begin{aligned}
PV &= nRT \\
n/V &= P/RT
\end{aligned}
\qquad (2)
$$

ここで、P、V、n、R、T はそれぞれ、セル内気圧、セル体積、CO_2（あるいは H_2O）のモル数、セル内温度を表す。2 式から、計測される n/V は n が一定であってもセル内気圧やセル内温度により変化することがわかる。分析計では、T を一定とするような工夫がなされているが、T や P が変動すると誤差要因となりえることに注意が必要である。ただし、T や P を正確に評価することができれば 2 式により後で計測値を補正することもできる。

参考文献：

LI-COR, 1996: LI-6262 CO_2/H_2OAnalyzer instruction manual.

アイ・アール・システム HP：http://www.irsystem.com/application/sensor/ndir.html

2. オープンパス型赤外線ガス分析計を使用する利点は何か？屋根を取り付けたら降雨時も計測可能か？

[Answer]

オープンパス型ガス分析計は、セルが大気に露出しているためクローズドパス型分析計と比べて高速に応答する。そのため、渦相関法に代表される高い応答性が必要とされる計測法において誤差が少ないとされている。また、クローズドパス型分析計では外気をポンプにより吸引する必要があるが、オープンパス型分析計ではポンプを必要としないため、計測システムを省電力化できるといった利点がある。

オープンパスはその構造のため、降雨時に正しく計測することが難しい。防水処置を施せば降雨時の計測が可能となるかもしれないが、大きな構造物を分析計の近くに配置すると、構造物に起因する気流が発生し、正しい CO_2 密度変動が計測できない可能性がある。

3. 海洋の CO_2 吸収量には限りはあるのか？

[Answer]

大気—海洋における CO_2 交換を決定する要因として、海洋表層における全炭酸量と大気中の二酸化炭素量の差が重要である。海洋表層の全炭素量は、水温が低くなれば低くなり、また表層における海洋生物の光合成が高まれば低くなる。大気中の CO_2 濃度が高まれば、大気—海洋における CO_2 濃度差が大きくなり海洋の吸収量が増えると考えられるが、吸収された CO_2 によって海洋表層の全炭素量が高まれば CO_2 の吸収も減る可能性がある。海洋の吸収量は、CO_2 などの物質循環や気候の変化によって変化する可能性がある。

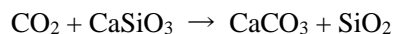
参考文献：

村田昌彦, 二酸化炭素を吸収する海の仕組み
(http://www.jamstec.go.jp/frcgc/jp/sympo/2004/murata.html)

4. 風化による CO_2 吸収とはどういったものか

[Answer]

大気中の CO_2 は以下のような化学的風化作用によって大気から乗り除かれる。

$$CO_2 + CaSiO_3 \rightarrow CaCO_3 + SiO_2$$

一般に化学的風化は生態系における炭素循環プロセス（光合成による取り込みなど）や海洋表層によるプロセスに比べて速度が遅いため、風化は短い時間スケールでは重要とならないが、10^4～10^6 年の非常に長い時間スケールにおいて循環･収支に重要となる(IPCC, 2013)。

参考文献：

IPCC, 2013; 第５次報告（Hartmann, D.L., A.M.G. Klein Tank, M. Rusticucci, L.V. et al, 2013: Observations: Atmosphere and Surface. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.）

山賀 進 (2015 年にアクセス), 第二部－２－ 地球の科学
(http://www.s-yamaga.jp/nanimono/chikyu/chisototaisekigan-01.htm)